

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 09-306341

(43) Date of publication of application : 28.11.1997

(51) Int.Cl.

H01J 9/02

(21) Application number : 08-112608 (71) Applicant : TORAY IND INC

(22) Date of filing : 07.05.1996 (72) Inventor : IGUCHI YUICHIRO

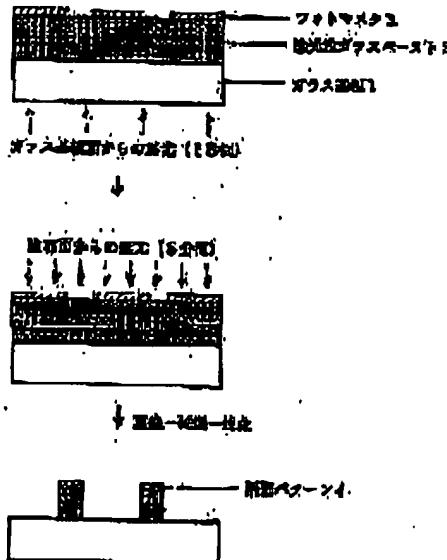
MASAKI YOSHIKI  
SHIMOKAWA YOICHI

## (54) MANUFACTURE OF PLASMA DISPLAY

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a simple partition wall forming method by which a highly accurate pattern having the high aspect ratio can be attained.

**SOLUTION:** After photosensitive glass paste 2 using a photoreactive organic component and glass powder as an essential is applied on a glass substrate 1, exposure is performed from both surfaces of a glass surface by using a photomask 3, and a light irradiated part or a light unirradiated part is eluted by development, and after a pattern 4 is formed, an organic substance is removed by baking, and a partition wall layer is formed. Or after a light shielding pattern is formed on the glass substrate 1, the photosensitive glass paste 2 using a photoreactive organic component and glass powder as an essential component is applied, and exposure is performed from both surfaces of a glass surface, and a light irradiated part or a light unirradiated part is eluted by development, and after a pattern 4 is formed, an organic substance is removed by baking, and a partition wall layer is formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's

2006년 3월 3일 4:59PM Y. H. KIM PATENT & LAW OFFICE  
Searching PAU

No. 5079 P. 5/9

페이지 2 / 2

[decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306341

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl.  
H01J 9/02

識別記号 庁内整理事号

P I  
H01J 9/02技術表示箇所  
F

審査請求 未認求 請求項の数 3 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-112008

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22) 出願日 平成8年(1996)6月7日

(72) 発明者 井口 雄一朗

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 正木 宗樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 下川 伸市

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

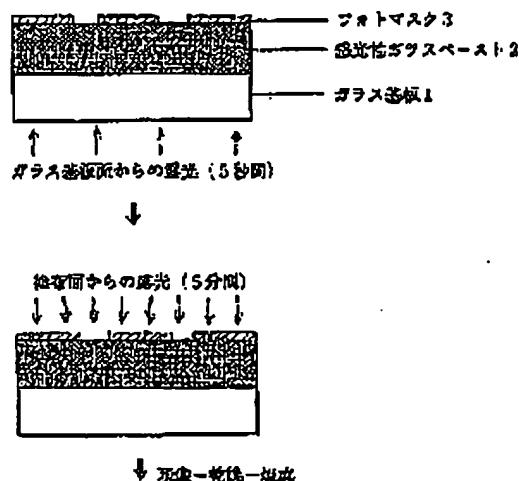
(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高アスペクト比かつ高精度のパターンを可能にする簡便な隔壁の形成方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板1上に光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスベースト2を塗布後、フォトマスク3を用いて、ガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分又は光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターン4を形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成する。又ガラス基板上に遮光性のパターンを形成した後、光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスベースト2を塗布し、ガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分又は光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成する。

図1



(2)

特開平9-306341

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基板上に光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスベーストを塗布後、フォトマスクを用いて、感光性ガラスベーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項2】ガラス基板上に遮光性的パターンを形成した後、光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスベーストを塗布し、感光性ガラスベーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項3】ガラス面からの露光量を塗布面からの露光量の1/10以下とすることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマディスプレイの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとするディスプレイにおいて、高アスペクト比の隔壁を精度良く形成する製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、プラズマディスプレイパネルの隔壁形成には、高精度であることと共に、高アスペクト比のパターン加工が可能な材料が望まれている。

【0003】従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるベーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながらスクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があった。

【0004】この問題を改良する方法として、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報では、感光性ベーストを用いてフォトリソグラフィ技術によって形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ベーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られず、例えば80μmを越えるような厚みのものをパターン加工する場合、複数回の加工工程（スクリーン

10

は、感光性ベーストを転写紙上にコーティングした後、転写フィルムをガラス基板上に転写して隔壁を形成する方法が、特開平3-57138号公報では、フォトレジスト層の間に該感光性ベーストを充填して隔壁を形成する方法がそれぞれ提案されている。また特開平4-109538号公報では、感光性有機フィルムを用いて隔壁を形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、転写フィルムやフォトレジストあるいは有機フィルムを必要とするために工程が増えるという問題点があった。また、高精細度や高アスペクト比を有する隔壁を得るには至っていない。

【0006】さらに、感光性ガラスベーストを用いた隔壁の形成も提案されているものの、厚膜パターン形成できないため、必要な厚みのパターンを得るために、3～6回の塗布及び露光工程が必要であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記欠点のない感光性ベーストについて観察検討した結果、次の発明に到達した。特に、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を可能にする簡便な方法を見出した。本発明の目的は、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工をされた隔壁層を有するプラズマディスプレイを製造する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、感光性ガラスベーストに関して、高アスペクト比のパターンを精度良く形成するためには、感光性ガラスベーストを用いたフォトリソグラフィーによるパターン加工が有効であると考えて検討を行い、本発明に至った。

20

【0009】すなわち、本発明は、ガラス基板上に光反応性有機成分とガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスベーストを塗布後、フォトマスクを用いて、感光性ガラスベーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法であり、さらに本発明は、ガラス基板上に遮光性的パターンを形成した後、光反応性有機成分と

40

ガラス粉末を必須成分とする感光性ガラスベーストを塗布し、感光性ガラスベーストを塗布した塗布面、および該塗布面の裏面であるガラス面の両面から露光を行い、光照射された部分もしくは光の照射されていない部分を現像により溶出し、パターンを形成した後、焼成により有機物を除去して隔壁層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法である。

## 【0010】

(3)

特開平9-306341

3

マスクを介して1度もしくは2度の露光を行う。・現像を行い、不要な部分を除去する。・焼成を行い、有機物を除去する、ことによりガラス隔壁を形成する方法の改良にかかるものであり、両面からの露光を行うことによって、スクリーン印刷やサンドブラストで形成が困難な高領域な隔壁を形成できるとともに、さらに、作成条件が不適当な場合であっても、露光した光が遮蔽膜の深部まで通り、光反応が十分となり、パターンの欠陥がない高アスペクトの隔壁を形成可能としたプラズマディスプレイを提供できるものである。

【0011】本発明に用いるガラス基板とは、公知のガラス板であれば特に限定ではなく、通常の窓ガラス等に用いられるソーダライムガラス、ホウケ酸系の低アルカリや無アルカリのガラス、ソーダガラスの歪み点を向上した高歪み点ガラス（商品名“P D-200”、旭硝子社製）を用いることができる。

【0012】本発明で用いる感光性ガラスペーストを構成するガラス粉末は、そのガラス軟化温度（Tg）として、350～550°Cのもの用いた場合、ガラス基板上に容易にパターン加工を行うことができるので好ましい。

【0013】好ましくは、酸化ビスマス、酸化鉛の内少なくとも1種類を10～80重量部以上含むガラス粉末を、感光性ガラスペースト中の無機成分の絶対に対し50重量%以上用いることによって、ガラス基板上にパターン加工できる温度特性を有する感光性ガラスベーストを得ることができる。特に、酸化ビスマスを10～80重量%含有するガラスを用いることは、ペーストのボットライフが長いなどの利点がある。酸化ビスマスを含むガラス組成として、酸化物換算表記で

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10～80重量%

SiO<sub>2</sub> 3～60重量%

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～40重量%

の組成を含むものを50重量%以上含有することが好ましい。

【0014】また、ガラス粉末中に、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>などを含有することができるが、その量は20重量%以下であることが好ましい。また、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物金属は5重量%以下の含有率であることが好ましい。ガラス粉末中の組成としては、SiO<sub>2</sub>は3～60重量%の範囲で配合することが好ましく、3重量%未満の場合はガラス基の緻密性、強度や安定性が低下し、またガラス基板と熱膨張係数のミスマッチが起こり、所定の位置から外れる。また60重量%以下にすることによって、熱軟化点が低くなり、ガラス基板への焼き付けが可能となる利点がある。R. H. は5～40重量

4

ガラスの安定性が低下する。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は10～80重量%の範囲で配合することが好ましい。10重量%未満では感光性ガラスペーストをガラス基板上に焼付けする時に、焼付け温度を制御するのに効果が小さい。80重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなり、絶縁抵抗が低くなるので好ましくない。

【0015】上記において使用されるガラス粉末の粒子径は、作製しようとするパターンの形状を考慮して選ばれるが、50重量%粒子径が0.1～10μmが好ましい。また、発明者らは、ガラス粉末として、形状が球状であるガラス粉末を用いることによって、高アスペクト比のパターンニングが可能であることを見いだした。この場合に用いるガラス粉末としては、50重量%（平均）粒子径が1.0～7μm、10重量%粒子径が0.4～2μm、90重量%粒子径が4～10μm、比表面積0.2～3.0m<sup>2</sup>/g、球形率80個数%以上のサイズを有していることが好ましい。より好ましくは平均粒子径1.5～4μm、比表面積0.5～1.5m<sup>2</sup>/g、球形率90個数%以上である。球形率は、頭微鏡などによるガラス粉末の観察において、球形状（橢球形状も含む）を有している粉末の数の比率である。

【0016】本発明で使用する光反応性有機成分としては、感光性モノマー、感光性オリゴマーおよび感光性ポリマーのうち少なくとも1種類から選ばれるものが好ましく使用できる。

【0017】光反応性有機成分としては、光不活性型（ネガ型）のものと光可活性型（ポジ型）のものがあり、光不活性型のものとして、（1）分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの、（2）芳香族シアゾ化合物、芳香族アシド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの、（3）シアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの結合物などいわゆるシアゾ樹脂といわれるもの等がある。また、光可活性型のものとしては、

（4）シアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンシアゾ類を含有するもの、（5）キノンシアゾ類を適当なポリマー・バインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン1,2-ジアシド-5-スルフォン酸エステル等がある。

【0018】本発明において用いる光反応性有機成分は、上記のすべてのものを用いることができる。

【0019】光反応性有機成分としての感光性モノマーとしては、例えば炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物が挙げられ、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロビルアクリレート、イソブロビルアクリレート、n-ブチルアクリレート

(4)

特開平9-306341

5

クリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロベンタニルアクリレート、ジシクロベンテニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロベンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブチレンジコールジアクリレート、エチレンジコールジアクリレート、ジエチレンジコールジアクリレート、トリエチレンジコールジアクリレート、ポリエチレンジコールジアクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサアクリレート、ジベンタエリスリトルモノヒドロキシベンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ホオベニチルグリコールジアクリレート、プロピレンジコールジアクリレート、ポリプロピレンジコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレートおよび上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ビロリドンなどが挙げられる。

【0020】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。これら以外に、不飽和カルボン酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0021】一方、光反応性有機成分としての感光性オリゴマーや感光性ポリマーとしては、具体的には、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールムーブロビレン

子のうち、1~5個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、塩素化 $\alpha$ -メチルスチレン、臭素化 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンのうち少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。

【0022】重合する際に、これらのモノマーの含有率が10重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上になるように、他の反応性のモノマーを共重合することができる。共重合するモノマーとしては、前述の炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物を用いることができる。

【0023】また、不飽和カルボン酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0024】こうして得られた側鎖にカルボキシル基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満であると、現像許容幅が狭くなる。また、酸価が180を越えると露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を強くすると露光部まで剥がれが発生し、高精度なパターンが得られにくい。

【0025】以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を付与することができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカブト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライト、メタクリル酸クロライトまたはアリルクロライトを付加反応させて作る方法がある。

【0026】グリシル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、アリルグリシルエーテル、エチルアクリル酸グリシル、クロトニルグリシルエーテル、クロトン酸グリシルエーテル、イソクロトン酸グリシルエーテルなどがあげられる。イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシア

(5)

特開平9-306341

7

は、ポリマー中のメルカブト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05～1モル当量付加させるとが好ましい。

【0027】本発明に用いる感光性ガラスペーストは、光反応性有機成分の含有率が感光性ガラスペースト中の有機成分の重量に対して10重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。さらには、30重量%以上であることが好ましい。感光性ガラスペースト中の有機成分としては、光反応性有機成分以外に、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、增粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機沈殿防止剤などの添加剤成分を含むことができる。

【0028】本発明において用いられる感光性ガラスペースト中には、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、增粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0029】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。このバインダー成分の高屈折率化を行うことも、光反応性有機成分の高屈折率化には効果的である。バインダー成分の高屈折率化方法は、前述の感光性ポリマーや感光性オリゴマーにおいて、光反応性基であるエチレン性不飽和基を側鎖または分子末端に付加していないものを用いることができる。つまり、感光性ポリマーや感光性オリゴマーの反応性基を付与する工程を省略したものをバインダーとして用いることができる。

【0030】光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、0-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-1-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジル-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-1-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラ

10

20

30

40

8

(ア-アジドベンジリデン)シクロヘキサン、2,6-ビス(ロ-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(ロ-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-ブロバンジオン-2-(ロ-エトキシカルボニル)オキシム、1-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-ブロバントリオン-2-(ロ-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-ブロバン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン及びエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、光反応性有機成分に対し、0.05～10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1～5重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光堅膜が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0031】紫外線吸光剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い吸光剤を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸光剤としては有機系染料からなるものが用いられ、中でも350～450nmの波長範囲で高J/V吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。長周期的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアシン系、ロ-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料が好ましい。有機系染料の添加量は感光性ガラスペースト全体の0.05～5重量部が好ましい。0.05重量%未満では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、5重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.15～1重量%である。有機顔料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げると、有機顔料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、次に該有機溶媒中にガラス粉末を混合後、該溶液に投入させてみる。

(6)

特開平9-306341

9

【0032】増感剤は、高感度を向上させるために添加される。増感剤の具体的な例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、インプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロベンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミニベンザル)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、ミヒラーケトン、4, 4, 1-ビス(ジエチルアミノ)-ベンジフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンシリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1, 3-1-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-カルボニル-1-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3-カルボニル-1-ビス(4-ジエチルアミノ)クマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンジイルチオ-テトラゾーラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ガラスベーストに添加する場合、その添加量は光反応性有機成分に対して通常0.05～5重量%、より好ましくは0.1～2重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0033】重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエスチル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアシン、p-1-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2, 6-ジ-1-ブチル-2-メチルフェノール、クロラニール、ビロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その添加量は感光性ガラスベースト中に通常、0.001～1重量%である。

【0034】可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。

【0035】酸化防止剤は、保存時ににおけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2, 6-ジ-1-ブチル-2-クレゾール-ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-1-

10

ール)、4, 4-チビス-(3-メチル-6-1-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-6-1-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-1-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3, 3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-1-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、感光性ガラスベースト中にり、0.01～1重量%である。

【0036】本発明の感光性ガラスベーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセルソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、シクロベンタノン、イソブチルアルコール、イソブロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、ア-ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモ安息香酸、クロロ安息香酸などこれらの中の1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0037】本発明においては、ガラス粉末などの無機微粒子に含まれるPb, Fe, Cd, Mn, Co, Mgなどの金属および酸化物がベースト中に含有される反応性成分と反応してベーストが短時間でゲル化し、塗布できなくなる場合がある。このような反応を防止するためには安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。用いる安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物の中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。本発明において使用されるベンゾトリアゾールによるガラス粉末の表面処理の一例を上げると、無機微粒子に対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら微粒子が十分に浸す事ができるよう溶液中に1～24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20～30°C下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った粉末を作製する。使用される安定化剤の量は無機微粒子全体の0.05～5重量%が好ましい。

【0038】かくして、本発明の感光性ガラスベーストは、通常、感光性ポリマーや感光性モノマー、などの光反応性有機成分およびガラス粉末などのガラスフリット、並びにその他の光重合開始剤、無機微粒子、紫外線吸光剤、および溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、3本ローラや混練機で均質に混合分散して作製することができる。感光性ガラスベーストの粘度は無機微粒子、始粘剤、官能性化合物、可塑剤によって決まる。

(7)

特開平9-306341

11

にスピンドルコート法で行う場合は、2000～5000cpsが好ましい。スクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～20μmを得るには、5万～20万cpsが好ましい。

【0039】次に、感光性ガラスベーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0040】ガラス基板上に、感光性ガラスベーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター等公知の方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ベーストの粘度を適ふことによって調整できる。

【0041】ここで感光性ガラスベーストをガラス基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリマー(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、アーチクリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーチクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アーチ(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、アーチクロロプロピルトリメトキシシラン、アーチアルカブトプロピルトリメトキシシラン、アーチアミノプロピルトリエトキシシランなど或いは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤或いは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、ブロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したもの用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後に80～140°Cで10～60分間乾燥することによって表面処理ができる感光性ベーストを塗布した後に、その表面に酸素遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。酸素遮蔽膜の一例としては、ポリビニルアルコール(PVA)の膜が挙げられる。PVA膜の形成方法は濃度が0.5～5重量%の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後に70～90°Cで10～60分間乾燥することによって水分を蒸発させて行うことができる。また水溶液中にアルコールを少量添加すると絶縁膜との密着性が良くなり蒸発が容易になるので好ましい。さらに好ましいPVAの溶液濃度は、1～3重量%である。この範囲にあると感度が一層向上する。PVA塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち反応性成分が表面近くでスピンに、内部の酸素があくと半導化の成

(7)

12

セルロース系のメチルセルロースなども使用できる。

【0042】露光の方法として、感光性ベーストの塗布を行った後、フォトマスクを介して、塗布面から露光を行うのが一般的な方法であるが、本発明では、専便に高精度、高アスペクト比の隔壁を形成するための方法として、両面からの露光による有効な方法、例えば次の(1)～(11)の方法が挙げられる。

【0043】(1) 感光性ガラスベーストを片面に塗布したガラス基板に対して、塗布面にフォトマスクをあてて、両面からの露光を行う方法、(11)感光性ガラスベーストを片面に塗布したガラス基板に対して、塗布面とガラス面の両方にフォトマスクをあてて、両面から露光を行う方法、(11)ガラス基板上に露光性のパターンを形成した後、その上に感光性ガラスベーストを塗布し、塗布面にフォトマスクをあてて、塗布面とガラス面の両面から露光する方法。

【0044】両面からの露光に関しては、両面露光機を用いて同時に行つても良いが、片面露光機を用いて逐次行つても本発明に包含され、同様の効果が得られる。

20 【0045】特に上記(1)や(11)の方法では、逐次行うことによる精度低下がないという特徴がある。(1)の方法において高アスペクト比のパターンが形成できるのは、ガラス面からの露光によって、ベースト中の光反応性有機成分が反応し、ガラス面との接着性が向上するためと考えられる。しかし、この場合、ガラス面からの露光量が多いと、現像性が低下するため、ガラス面からの露光量は塗布面からの露光量に対して、1/10以下にすることが好ましい。(11)の方法であれば、塗布面及びガラス面の両方に用いるフォトマスクのパターンが同じパターンであれば、ガラス面からの露光量を低くする必要がない。また、(11)の方法において、形成する露光性のパターンは、ガラス基板に、光反応性有機物中に露光波長の光を吸収する吸光剤を添加した感光性露光剤ベーストを塗布後、露光-現像によるフォトリソグラフィーによって形成できる。

【0046】ガラス基板に、光反応性を有しない有機物中に吸光剤を添加した露光剤ベーストを塗布後、レジスト塗布-露光-現像-エッチャング-レジスト剥離といつた一般的なレジストパターンング法でも形成できる。

40 【0047】用いる吸光剤としては、公知のものであれば特に限定はないが、特に紫外線吸収性のあるものが好ましい。一般的に用いられる紫外線吸収剤である、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ヒンダードアミン化合物が用いられる。また、有機染料からなる紫外線吸光剤を添加することも有効である。中でも350～450nmの波長範囲でUV吸収を有する化合物が好ましく用いられる。具体的にはアソニ酸、アミ

(8)

特開平9-306341

13

系、p-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。

【0048】吸光剤の添加量は0.05~20重量部が好ましい。0.05重量%以下では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、20重量%を越えるとパターン加工性が低下する。

【0049】用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。

【0050】この際使用される活性光源は、たとえば、近紫外線、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高压水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、5~100mW/cm<sup>2</sup>の出力の超高压水銀灯を用いて1~30分間露光を行なう。

【0051】露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液は、感光性ガラスベースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を適用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ガラスベースト中にカルボキシル基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を用いるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、公知のアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

【0052】次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や温度はベーストや基板の種類によって異なるが、通常は空気中もしくは窒素雰囲気中で焼成する。焼成温度は400~1000°Cで行う。ガラス基板上にパターン加工する場合や無機微粒子として銀を用いた場合は、520~610°Cの温度で10~60分間保持して焼成を行う。

【0053】また、以上の工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50~300°C加熱工程を導入しても良い。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。但し、本説明はとねじ開示けされない。た

(14)

O<sub>3</sub>: 3.5%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 13.3%, BaO: 8.4%, B: 203: 37.4%, ZnO: 16% Na<sub>2</sub>O: 4.0%の組成からなるガラス粉末原料を用いて、プラズマ気流中の球状化処理を行った。得られた粉末は、平均粒子径3.4μm、比表面積4.1m<sup>2</sup>/g、球形率95個数%であった。球形率の測定は、粉末を光学顕微鏡で300倍に拡大し、計数可能な粒子の内、球形のものの比率で測定した。このガラス微粒子100gを、有機染料である「ユビナール」D-50をイソプロパノールに溶解させた溶液(塗料0.1g/溶媒20g)に添加して、ホモジナイザで均一に搅拌した。次にこのガラス粉末を添加・分散した溶液を、ロータリーエバポレーターで150°Cに加熱して、溶媒を留去しガラス粉末Aを得た。

【0056】(光反応性有機成分を含有する有機成分Bの製造)下記の溶媒50gに下記のバインダーポリマー50gを溶解した後、下記の感光性モノマー50g、下記の光重合開始剤10g、下記の増感剤10gおよび下記の光重合促進剤5gを添加して搅拌し、有機成分Bを得た。

溶媒: ヤーブチロラクトン  
バインダーポリマー: メタクリル酸メチル30%、メタクリル酸40%、スチレン30%からなる共重合体のカルボキシル基に対して、0.4当量のグリシルメタクリレートを付加させたポリマー  
光重合開始剤: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン  
感光性モノマー: トリメチロールプロパントリアクリレート

30 増感剤: 2, 4-ジエチルチオキサン  
光重合促進剤: p-ジメチルアミノ安息香酸エチル  
【0057】(感光性ガラスベーストCの製造)粉末無機微粒子A及び有機成分Bを80°Cに加熱しながら溶解し、その後、無機微粒子Cを添加し、3本ローラーで複数回で搅拌することによって、感光性ガラスベーストCを作成した。

【0058】(隔壁の形成)感光性ガラスベーストCを30cm角のソーダガラス基板1上に、ドクターブレードを用いた方法で各々60、80、100、120、150μmの厚みになるように塗布を行った後、80°Cで20分乾燥した。次に、マスクを用いて露光を行った。マスクは、ピッチ220μm、線幅50μm、ストライブ状のパターン形成が可能になるよう設計したクロムマスクである。露光は、片面50mW/cm<sup>2</sup>の出力の超高压水銀灯を有する両面露光機(片面露光も可)で紫外線露光を行った。露光方法は図1に示すように、感光性ガラスベースト2を塗布した後、ガラス基板面から5

(9)

特開平9-306341

15

清して、現像を行った。さらに、得られたガラス基板を100°Cで30分乾燥した後、580°C1時間で焼成を行った。

【0060】評価は、隔壁のパターン形状（横幅50μm×高さ120μm、ピッチ220μmがターゲット）を電子顕微鏡観察によって観察した。得られた60、80、100、120、150μmの厚みに塗布した隔壁パターンの全てにおいて隔壁パターン4の欠落はみられなかった。

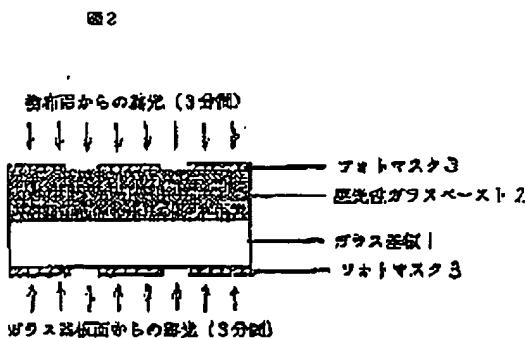
【0061】実施例2

露光方法を図2に示すように、ガラス基板1に、感光性ガラスベースト2を塗布した後、ガラス基板面と塗布面の両面に同じパターンのフォトマスク3とフォトマスク3を密着させ、両面露光機を用いて、両面から3分間露光を行う方法に、変更した以外は実施例1と全く同様にして隔壁を形成し、評価した。得られた60、80、100、120、150μmの厚みに塗布した隔壁パターンの全てにおいて隔壁パターン4の欠落はみられなかった。

【0062】実施例3

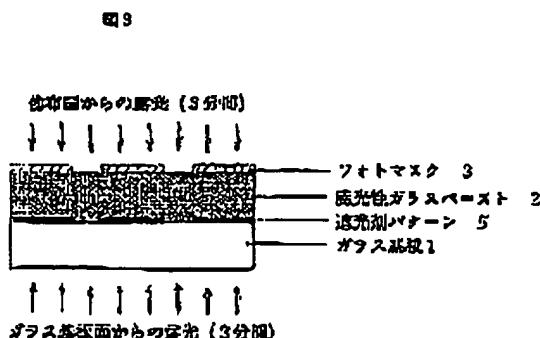
露光方法を図3に示すように、ガラス基板1に、感光性遮光剤ベーストを15μm厚みで塗布した後、フォトマスク3（必要とする隔壁パターンと逆のパターンを形成するためのマスク）を用いた露光（1分間）を行い、現像、乾燥により遮光剤パターンを形成した。その後、遮光剤パターン5を形成したガラス基板1上に、感光性ガラスベースト2を塗布した後、塗布面にのみフォトマスク3を密着させ、両面露光機を用いて、両面から3分間露光を行う方法に、変更した以外は実施例1と全く同様にして隔壁を形成し、評価した。得られた60、80、\*30

【図2】



↓ 現像-乾燥-焼成

【図3】

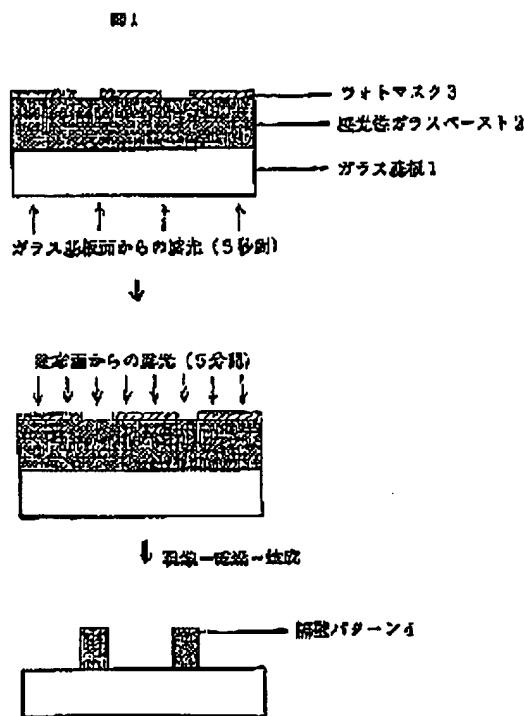


↓ 現像-乾燥-焼成

(10)

特開平9-306341

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.